Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Contribución al conocimiento de las propiedades cromatográficas del cobalto y del níquel

Bisso, Guillermo Mario

1956

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Bisso, Guillermo Mario. (1956). Contribución al conocimiento de las propiedades cromatográficas del cobalto y del níquel. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0875_Bisso.pdf

Cita tipo Chicago:
Bisso, Guillermo Mario. "Contribución al conocimiento de las propiedades cromatográficas del cobalto y del níquel". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0875_Bisso.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DE LAS PROPIEDADES CROMATOGRAFICAS DEL COBALTO Y DEL NIQUEL

por

GUILLERMO MARIO BISSO

T E S I S

para optar al título

de

DOCTOR EN QUIMICA

(orientación Química Analítica)

--o--

Buenos Aires

1 9 5 6

I. 19. 3
FCEN-BA.

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

" CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DE LAS PROPIEDADES CROMATOGRAFICAS DEL COBALTO Y DEL NIQUEL"

Tesis para optar al título de Doctor en Química (orientación Q. Analítica) de Guillermo Mario Bisso.-

- Resumen -

Los trabajos sobre adsorción cromatográfica de cationes en solución acuosa, usando alúmina como adsorbente muestran que para el par Co- Ni se origina una única banda mixta violácea.- En efecto en la série cromatográfica encontrada por Schwab y confirmada posteriormente por otros aparecen ambos superpuestos.-

En algunos casos se ha podido obtener dicha separación sobre alúmina mediante el uso de agentes complejantes;así con amoníaco, 8-hidroxiquinolina, ditizona y R-nitroso-sal se han logrado fijar ambos cationes en zonas distintas.-

En el presente trabajo se han estudiado algunos reactivos orgánicos e inórganicos capaces de complejar los cationes en cuestión, en cuanto a su poder de de desdoblarlos en dos bandas diferentes sobre la columna cromatográfica de alúmina.-

Los ensayos se efectuaron usando la centrifugación en reemplazo de la succión mediante vacío, dado que con aquella se logra mayor rapidez, no sólo en cuanto a la aceleración de la percolación, sino también dada la posibilidad de efectuar simultáneamente varios ensayos, según la capacidad de la centrífuga usada.-
A tal efecto se usaron pequeñas columnitas de 7-9 cm de largo por 4-6 mm de diámetro interno.- El tiempo de centrifugación(variable sigún el volumen total percolado y al tipo de alúmina usado) fué entre 5 y 10 minutos para c/0,5 ml de solución.

Se utilizaron soluciones M/5, M/10,M/100 y M/100 referidas a los cationes obtenidas partiendo de los cloruros individuales de los metales respectivos por adición de los reactivos en forma conveniente.-

En todos los casos para determinar la presencia de los cationes en la columna se percoló como revelante, solución alcohólica al 1% de dimetilglioxima alcalinizada con amoniaco, en volumen generalmente igual alde la solución original.
Se preparó alumina activada mediante varios métodos.-
Los reactivos usados fueron:

a) Cianuro de potasio, que origina con lso cationes los complejos: $Co(CN)_6^{\equiv}$ $Co(CN)_6^{\equiv}$, $Ni(CN)_6^{\equiv}$; ensayando las dos posibilidades I-mezcla de $Co(CN)_6^{\equiv}$ y $Ni(CN)_6^{\equiv}$ II- mezcla de $Co(CN)_6^{\equiv}$ y $Ni(CN)_6^{\equiv}$.- En ninguno de los casos se obtuvo separación ne de ambos en más de una zona pero el comportamiento es diferente en cada caso: en el 1° ambos cationes parecen eluirse conjuntamente coloreando la columna uniformemente de marrón, en el 2° el Níquel se retiene (al menos parcialmente) en el extremo superior, mientras el cobalto se eluye.-

b) NO_2Na ; obteniendo en todos los casos zonas mixtas violáceas sin separación.-

c) Reactivo de celulosa, descripto por Welcher en su Organic Analytical Reagents, hay en este caso un principio de separación: el cobalto se fija por encima del níquel, pero entre ambas zonas aparece una mixta de ancho variable.- Fracasa la elución con ClH dil. o HONa tambien diluido.

d) Citrico y citrato de potasio; en ninguno de los dos casos se obtiene resolución en dos zonas distintas, siempre se obtiene una única violácea.-

Res. de Tesis: 875

e) Trietanolamina; en medio ácido la percolación de las soluciones con este reactivo no originan separación. En cambio en medio alcalino el níquel queda adsorbido en el extremo superior, siendo revelado como una banda rosada al agregar dimetilglioxima, por debajo el cobalto produce otra marrón que en algunos casos se prolonga has a el borde inferior de la columna.-

f) glicocola; el comportamiento de estos complejos, que son del tipo quelato es influenciado por el pH del medio, así por ejemplo i- en medio ácido a la helianti na no se produce separación normal en dos zonas, ii-en medio neutro al tornasol la fijación del cobalto se hace en el extremo superior mientras el niquel se corre hacia el extremo inferior adsorbiéndose muy irregularmente, iii- en medio alcalino a la fenolftaleína la fijación se hace en dos zonas bien separadas. No influye el volumen total de la solución si la cantidad de cationes se mantiene igual.

g) Salicilaldoxima; también en este caso hay separación: el niquel se adsorbe en el extremo superior, el cobalto se eluye parcialemente, quedando parte del mismo por debajo de la banda de níquel, como un halo marrón luego de revelar con dimetilglioxima. La solución que se percola es la obtenida de disolver los ppdos de los cationes con el reactivo, en amoníaco concentrado.
La longitud de la banda de níquel resulta proporcional a la cantidad del catión (al menos entre 5γ y 1 mg.) y es independiente del volumne percolado para una misma cantidad del mismo.

Guillermo M. Fisso

A mi madre.

Agradezco sinceramente al Dr. Guillermo Cetrángolo por la dirección del presente trabajo, así como por su contribución personal en la obtención de las drogas y reactivos utilizados en el mismo.-

Asimismo quiero expresar mi reconocimiento al Dr. Arnoldo Ruspini por la gentileza de haberlo revisado y de presentarlo ante la mesa examinadora.-

A la Dra. Edelmira Mórtola expreso mi agradecimiento por haberme facilitado las instalaciones en donde fué realizado el trabajo de laboratorio.-

I N D I C E

CAP. I .- Generalidades y Estado del Problema..... pág. 1

CAP. II.- Desarrollo Experimental ..... " 6

Aparatos usados ..... " 7

Adsorbentes ..... " 8

Condiciones Optimas para la separación del par Co - Ni ..... " 11

Aplicaciones a Minerales de Cobalto y Níquel ..... " 21

CAP. III. Resultados y Conclusiones ..... " 23

Bibliografía ..... " 25

-----=o=-----

CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DE LAS PROPIEDADES CROMATOGRAFICAS DEL COBALTO Y DEL NIQUEL

Capítulo I

Generalidades y estado del problema.-

Los trabajos iniciales de Tswett de adsorción cromatográfica aplicados a la separación de los pigmentos vegetales fué extendido también al campo mineral, en las investigaciones de Schwab y Jockers (1). Estos hallaron la serie cromatográfica de los cationes más comunes, cuando se hallan en solución acuosa, usando columna de alúmina. En esos trabajos aparecen superpuestos, es decir adsorbiéndose juntos, sin separación $Co^{\cdot\cdot}$ y $Ni^{\cdot\cdot}$ junto también a $Fe^{\cdot\cdot}$ y $Cd^{\cdot\cdot}$.- Ese resultado fué confirmado posteriormente por otros trabajos; así Sacconi(2) estudiando el mecanismo de la adsorción cromatográfica en alumina, usando pequeñas columnitas de 10 cm de longitud y 3 mm de diámetro da para $Co^{\cdot\cdot}$ y $Ni^{\cdot\cdot}$ una zona mixta, sin separación. Robinson(3) concuerda también en ese mismo orden: los dos cationes no se separan. Una publicación de H. Fillinger(4), en cambio afirma la posibilidad de la separación del par $Co^{\cdot\cdot}$-$Ni^{\cdot\cdot}$ (al menos en cuanto a determinación cualitativa de ambos) en solución acuosa y cromatografiando sobre alúmina, en columnas de 20 cm de largo y 6-8 mm de diámetro. Una vez percolada la solución a través de la columna, desarrolla en 4 etapas distintas (pues separa también $Mn^{\cdot\cdot}$ y $Zn^{\cdot\cdot}$); añade ácido nítrico para el $Zn^{\cdot\cdot}$, unas gotas de solución saturada de ácido pícrico para el $Zn^{\cdot\cdot}$, dimetilglioxima que produce debajo de la zona amarilla en el extremo superior (que corresponde al $Zn^{\cdot\cdot}$) una zona rosada que revela la presencia del $Ni^{\cdot\cdot}$ y debajo una marrón que denota al $Co^{\cdot\cdot}$ cuya presencia confirma con solución de ferrocianuro potásico lo que hace virar el marrón a verde.-

Si en columna de alúmina y en solución acuosa no se ha obtenido separación de ambos cationes, en cambio se ha intentado con éxito, en algunos casos, tal separación en otros adsorbentes, o en alúmina pero cromatografiándolos como complejos diversos.-

Por ejemplo, los mismos Schwab y Jockers(1) operando en medio amoniacal, en el cual los dos cationes se hallan como aminas complejas la fijación se hace separativamente: $Co^{\cdot\cdot}$- $Zn^{\cdot\cdot}$- $Cd^{\cdot\cdot}$- $Cu^{\cdot\cdot}$- $Ni^{\cdot\cdot}$.- Las aminas las obtiene simplemente mediante la adición de amoníaco concentrado a las soluciones acuosas hasta disolución de los hidróxidos ppdos.-

En un trabajo posterior Schwab y Gosh (5) aplican los complejos aminados para la separación cromatográfica del grupo del $S(NH_4)_2$.

Los mismos ensayando la adsorción de las soluciones acuosas de algunos cationes en exceso de tartrato alcalino obtiene una serie cromatográfica distinta de la obtenida en solución acuosa, sin embargo el Co^{++} y el Ni^{++} aparecen superpuestos juntos a Mn^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}. Robinson(3) confirma también esto mismo pués no obtiene separación en medio tartrato alcalino.-

Lelland, Hilliard y Freiser (7) producen esa separación, cromatografiando los quelatos de la 8-hidroxiquinolina con ambos cationes, en solución clorofórmica, haciendo posteriormente elución con cloroformo y mezclas de éste y alcohol etílico a pH 5,0.-

Jhon Dean (8), obtiene también la separación en un método para la determinación de Co. Transforma las sales en los derivados de R-nitroso-sal, adsorbe sobre columna de alúmina, lavando con agua para eliminar el exceso del agente complejante y finalmente eluye con sulfúrico.-

Erämetsa (9), da la serie catiónica de los ditizonatos en columna de alúmina y en ella los cationes Co^{++} y Ni^{++} aparecen notablemente distanciados: Sb^{+++}-Cu^{++}- Cd^{++}- Fe^{++}- Co^{++} Ni^{++}. La adsorción de los complejos es hecha en solución de Cl_4C.

R.Paulais (10) obtiene separación sobre alúmina cromatografiando los α nitroso β naftolatos en solución clorofórmica.-

Diversos son los trabajos en los cuales ha sido posible la separación de los cationes en cuestión, mediante el uso de otros adsorbentes, en su mayoría orgánicos.- Se trata de sustancias que reaccionan químicamente con los cationes, dando reacciones coloreadas, con lo que se elimina el agente revelador.-

Robinson, en su publicación ya citada anteriormente estudia la posibilidad de varios de esos reactivos Así con 8-hidroxiquinolina logra la siguiente sucesión: Ni^{++}- Co^{++}- Zn^{++}.- Con dietilcarbamato de sodio hay también desdoblamiento del par Co^{++}- Ni^{++} en ese mismo orden, en cambio con difenil carbazida se produce una inversión ya que el Co^{++} se fija por encima del Ni^{++} - y entre ambos el Cu y el Pb- .En columna de ácido rubeánico la fijación es también en ese orden Co^{++}- Ni^{++}. En todos los casos las columnas son tubos de 15 - 20 cm de largo por 5 mm de diámetro. Trabajos de Erlenmeyer y Dhan (11) con 8-hidroxiquinolina confirman ese mismo resultado.-

Burriel y Pinto Perez (12) han estudiado la dimetilglioxima como adsorbente usándola mezclada con carbonato de calcio (que la hace más compacta) y también sola(obteniendo una porosidad mayor y en consecuencia una velocidad mayor de percolación).- Dado que el complejo del Co^{++} es

soluble en agua, es eliminado por simple lavado, mientras que el del Ni^{++} queda fijado en la columna. Con tubos de 30 mm de largo y 7 mm de diámetro llenos con mezcla de 1g. de carbonato de calcio por 0.2 g. de dimetilglioxima detecta 0,01 % de Ni en forma de varias bandas rosadas de Ni-dimetilglioxima, en relaciones de Ni/Co= 1/1000 ; 1/2000.

Burstall, Davies, Linstead y Wells (13) obtienen separación con columna de pulpa de papel y eluyendo con un solvente, mezcla de propilcetona, agua, cloridrico y acetona.- Prepara la pasta de papel, partiendo de papel whatman sin cenizas, hirviendo en mezcla de 5 ml de nítrico concentrado y 100 ml de agua destilada durante 2 - 20 minutos. El ácido en exceso se lava con agua, alcohol y éter. Luego se llena la columna adicionándosela suspendida en un solvente orgánico, preferentemente en el que luego se usará.-

Flood y Smedsas (14) usan tiras de papel impregnadas en alúmina, en lugar de la columna; la serie catiónica en estas tiras coincide perfectamente con la de Schwab primitiva, o sea que en ella los cationes $Co^{++}Ni^{++}$aparecen superpuestos. La preparación de esas tiras es muy simple: obtiene primero una solución de aluminato sódico, agregando una de nitrato de aluminio a otra de hidróxido de sodio concentrada hasta que comience a pptar. el $Al(OH)_3$.- En ese aluminato sódico introduce grandes pedazos de papel de filtro dejándolos secar para luego sumergirlos en una solución saturada de bicarbonato de sodio, lo que produce la ppción del $Al(OH)_3$ en los poros del papel. Se lava después con agua, se deja secar al aire varios días, cortando luego tiras de 0.5 - 1 cm de ancho y 10 - 20 cm de largo.-

Los mismos autores, posteriormente(15) estudiando la cromatografía de los complejos de glicocola con varios cationes afirman la posibilidad de realizar la separación de $Co^{++}Ni^{++}$dada la menor ionización del complejo cobáltico y que precisamente uno de los factores, encontrados por ellos, que influyen en la adsorción de los complejos es su grado de ionización.-

Las tiras son previamente introducidas por uno de sus extremos en agua hasta que ésta migre 0,5 - 1 cm; luego se hace lo mismo con la solución de los complejos dejando que el frente líquido avance 1-2 cm y finalmente en agua hasta obtener corrimiento de 10 - 15 cm.-

Tambien la separación de los cationes en cuestión ha sido lograda en el caso de la cromatografía sobre papel, que es sin duda la que más ha avanzado en los últimos años.-

Los numerosos trabajos en este campo podemos clasificarlos en dos grupos: aquellos en los cuales la separación se ha conseguido mediante el uso de solventes orgánicos, dada la distinta solubilidad de las sales de cobalto y níquel y aquellos otros que han producido la separación cromatografiando derivados complejos de ambos cationes.-

Burstall, Davies, Linstead y Well (16) en una publicación donde se estudian numerosos cationes menciona la posibilidad de separar $Ni^{\cdot\cdot}$- $Mn^{\cdot\cdot}$- $Co^{\cdot\cdot}$- $Zn^{\cdot\cdot}$.- Para ello cromatografía la solución en ácido clorhídrico de los cationes eluyendo luego con un solvente que es una mezcla de acetona acuosa al 5 % con ClH conc.- Revela con mezcla de alizarina, ac. rubeánico y salicilaldoxima en alcohol; el níquel aparece como una banda azul y el cobalto por debajo de aquél y del manganeso como una banda marrón.-

Lacourt, Gillard y V. der Wall (17) utilizan un solvente que está compuesto por una solución de acetona con 1,4 % de alcohol etílico, 1 % de clorhídrico gaseoso: se satura con éste el alcohol etílico manteniéndolo enfriado con hielo y agregando antes de usarlo la cantidad de acetona necesaria. Las tiras de papel son de papel Whatman No. 1 y de 25 cm de largo por 1 cm de ancho.- El níquel queda fijado en el extremo donde se colocó la solución mientras el cobalto migra con el solvente.-

Arden y colaboradores (18) mencionan la separación e identificación de varios cationes, entre los que se hallan $Co^{\cdot\cdot}$ y $Ni^{\cdot\cdot}$ mediante el uso de una mezcla formada por: 80 % de metil-n-propil cetona, 10 % de acetona y 10 % de clorhídrico conc.- Usan papel Whatman 1 ó 3, dejando difundir el solvente hacia abajo. El níquel se desplaza muy poco no así el Cobalto lo que permite se identifiquen con ac. rubeánico.-

Una variante del método anterior es la propuesta por Lewis y Griffiths (19); el solvente en este caso está constituído por 50 % de acetona, 8 % de ClH conc. y 42 % de metil-n-propil cetona.

Reeves y Crumpler (20) cromatografían los quelatos de los cationes con 8-hidroxiquinolina en solución de tetracloruro de carbono y separa por elución con un solvente constituído por una mezcla de 20 % de ClH 12N en butanol. Las tiras son de papel Whatman 2 de 35-48 cm de largo por 9 cm de ancho.-

Laskoski, Donald y Mc Crone (21) proponen un método análogo pero impregnando las tiras de papel con el reactivo complejante; éstas se sumergen en una solución de 5 g. de oxina en 200 ml de alcohol etílico secándolas luego al aire.- En este caso se cromatografían soluciones de

cloruros sulfatos y nitratos y se eluye dejando que el solvente difunda hacia arriba por capilaridad; los solventes usados son diversos: dioxano, piridina, cloroformo, acetona, metanol propanol, 1-butanol y etanol.-

En sucesivas publicaciones, Pollard, Mc Omie y Stevens(22) dan cuenta de un extenso estudio de cromatografía sobre papel de cationes usando solventes con agentes complejantes y solventes complejantes por sí mismos.- En él anuncian la separación del par Co^{++}- Ni^{++}con butanol con benzoil cetona: 5 g. de benzoil-cetona se disuelven en 50 cm3. de butanol y luego se los agita con igual vol. de ác. nítrico 0,1 N; producido el equilibrio se separa el solvente de la capa acuosa. También obtienen separación con colidina como solvente; iguales volúmenes de colidina y ác. nítrico son agitados dejando luego que se establezca el equilibrio, y utilizando la capa no acuosa.-

En todos estos trabajos sobre papel, los aparatos y técnicas son los habituales en ese campo con las variantes de tamaño y formas que cada autor especifica.-

---=o=---

Capítulo II

Desarrollo experimental.-

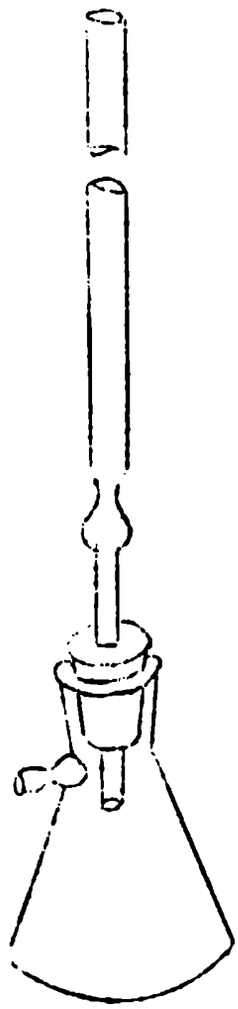
En el presente trabajo se ha querido ampliar las experiencias en el campo de la cromatografía de columna, estudiando la posibilidad de separación de los dos cationes complejados mediante algunos reactivos inorgánicos y orgánicos.-

Se usaron tres tipos de columna, aunque el primero de ellas sólo se utilizó en algunos ensayos preliminares destinados a probar ciertos materiales como adsorbentes. La forma y dimensiones pueden apreciarse en el esquema correspondiente.-

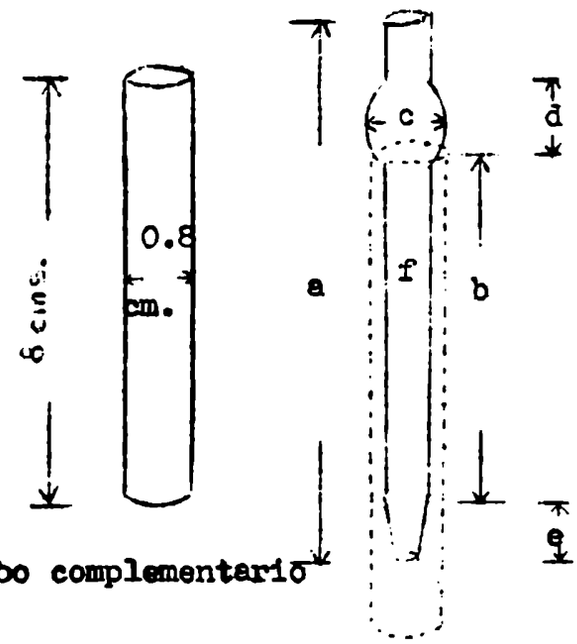
La columna tipo (i) fué utilizada con un kitasato como complementario y conectado a la trompa de agua como fuente de succión. Las otras dos, usadas en los ensayos por centrifugación, llevan un pequeño tubo (también en el esquema) que permite recoger los líquidos que difunden a través de la columna permitiendo determinar en los mismos la presencia de los cationes y por ende la eficacia de la adsorción.-

Las dimensiones relativamente pequeñas de las columnas tipo (ii) y tipo (iii) se debe a que fueron utilizadas para los ensayos por centrifugación lo que significa que deben tener una longitud máxima como para no sobresalir en la centrífuga (en este caso se usó centrífuga eléctrica tipo Joan Hessico de la casa Otto Hess que permite una longitud total de 12 cm).

Este método por centrifugación es mencionado por Williams en Introduction to the Chromatography, y ha sido también aplicado por R. Bach (30) en un estudio sobre cromatografía de cationes en medios no acuosos, pero el dispositivo aquí usado es original. Resulta beneficioso por diversos motivos: permite el uso de materiales poco porosos como adsorbentes, ya que se alcanza mayor fuerza impelente que con la succión por la trompa de agua, la velocidad de percolación es mucho mayor lo que disminuye el tiempo de los ensayos; es posible hacer simultáneamente varios ensayos (en el caso de la centrífuga usada hay capacidad para 8 columnitas); dado el pequeño tamaño de la columna el material usado es muy poco, esto redunda en una mayor economía de adsorbente al tiempo que permite aplicaciones en el campo del semi-micro y micro análisis.- El inconveniente mayor, observado en el uso de la centrífuga ha sido la aparición de burbujas de aire con la formación consiguiente de vías que alteran las zonas adsorbidas, cuando la centrifugación se prolonga demasiado



Columna tipo (i)



Tubo complementario

Columna usada en los ensayos por centrifugación.-

Dimensiones

Tipo (iii)		Tipo (ii)	
a- 9,5 cm	b - 7 cm.	a - 8 cm.	b- 5,5 cm
c- 1,0 cm	d 1,0 cm.	c - 1,0 cm.	d- 1,0 cm
e- 1,0 cm		e - 0,5 cm.	
f- 0,4 cm		f - 0,6 cm.	

tiempo.-

Tal como se dijo anteriormente, en la mayoría de los casos se usó el método de centrifugación, variando el tiempo de la misma con el adsorbente utilizado y los volúmenes empleados en cada caso, pero por lo general era de 5 minutos para 0,5 ml de solución. La velocidad de centrifugación también dependiente del adsorbente usado, por lo general fué la mínima alcanzable con la centrífuga usada y las dos siguientes.-

ADSORBENTES.- Se usó como tal alúmina, preparada por varios caminos, pero previamente se hicieron algunos ensayos con otras sustancias destinadas a probar su capacidad adsorbente frente a los cationes Co^{++} y Ni^{++} usando para ello soluciones de los cloruros de ambos metales. Fundamentalmente se ensayaron:

1).- Dióxido de titanio, conociendo la existencia de ciertos trabajos en que se estudia la adsorción del cobalto por dicha sustancia. Debió desecharse sin embargo, debido sobre todo a su carácter pulverulento, lo que hace extraordinariamente lento el pasaje de los líquidos, en especial si se usa la trompa de agua.-

Recurriendo a la centrifugación, con columna tipo (ii) y centrifugando a una velocidad próxima a la límite de la centrífuga (5.000 rev/min) fueron necesarios 45 minutos para hacer pasar 0,2 ml de una solución mezcla M/2 de Co^{++} y Ni^{++}. No se notó la formación de ninguna zona coloreada; sin embargo en el líquido que pasó, la reacción con α nitroso β naftol fué muy lenta y la coloración no muy intensa, lo que podría indicar una cierta retención del cobalto; con dimetilglioxima se obtuvo reacción muy franca.-

La extrema lentitud de difusión y la dificultad en llenar la columna, fueron motivos por lo que se abandonó como adsorbente.-

2).- Se probó también una mezcla de ác. sílicico y de bentonita.- Dada la falta de uniformidad de tamaño de las partículas se seleccionaron, mediante tamiz, las que eran retenidas por el de 250 mallas/pulgadas y pasaban por el de 115 m/p.

Se usaron columnas tipo (i) y (ii) (pág. 7).- En el primer caso se obtuvo velocidad de difusión pequeña, razón por la cual se prefirió continuar por centrifugación.- En los primeros ensayos parecía que el Ni^{++} era retenido, mientras el Co^{++} pasaba con el líquido difundido, ya que en éstos se obtenía reacción positiva de cobalto con α nitroso β naftol, y negativa de níquel con dimetilglioxima.- Las zonas obtenidas en la columna, luego de desarrollar con solución alc. al 1 % de dimetilglioxima

eran extremadamente irregulares, abarcando la casi totalidad de aquélla, su color era rojo vivo con un cierto halo marrón en el borde inferior.-

Con volúmenes de solución de 0,4 y 0,5 ml y lavando con agua luego de la primera centrifugación, los líquidos de pasaje revelaron la presencia de níquel con dimetilglioxima, lo que comprobaba que la retención del mismo por la columna era poco intensa. En todos los casos parte del Co queda fijado en el adsorbente como una zona marrón (luego del revelado con dimetilglioxima).-

3).- También se usó talco de Venecia pero, en este caso el carácter pulverulento del mismo, impidió prácticamente la difusión normal de los líquidos, aún en el caso de utilizar centrifugación.-

4).- Se recurrió entonces a la alúmina. Se trató primeramente de usar alúmina pro análisis Analar de la B.D.H.; pero debido sin duda a que su calcinación ha de haberse realizado durante un tiempo excesivo o a una temperatura demasiado elevada, resultó de actividad cromatográfica nula. En efecto, al percolar 2 ml de una solución de Co M/10 en columna tipo (i) (pág. 7) se obtuvo a lo largo de toda la misma una coloración suavemente rosada, pasando además un líquido que dió reacción muy franca con α nitroso β naftol.-

Se buscó, entonces métodos de preparación de alúmina especialmente activada para cromatografías:

a).- Método de Wislicenus (23) 200 g. de aluminio en limaduras, son tratados en un vaso con 200 ml. de solución de hidróxido de sodio al 10 % hasta que se desprenda hidrógeno en forma rápida. El ppdo. gris y esponjoso que se obtiene es enjuagado varias veces con un fuerte chorro de agua y se repite la operación con otros 100 ml. de hidróxido hasta hacer desprender hidrógeno en forma violenta.- Después de varios lavados que se continúan hasta que el agua de lavado salga clara se adicionan 50 g de Cl_2Hg y el ppdo. obtenido es agitado enérgicamente.- Es nuevamente lavado con agua y luego se agrega una mezcla de 2 - 2,5 g. de nitrobenceno, 18 - 20 g. de éter, 20 g. de alcohol de 90 % y 10 -12 g. de agua. La mezcla desarrolla considerable calor y debe dejarse reposar algunas horas.- Se deja secar parcialmente, se filtra por succión y se calienta al rojo.-

b).- Otro método consignado en el Chem. Abs.(24) parte de 100 g. de aluminio que son disueltos en 1 litro de hidróxido de sodio al 30 %. Se diluye luego hasta obtener concentración de 2 % en aluminato sódico. Esta solución es pptada. con anhídrido carbónico, se filtra el $Al(OH)_3$,

obtenido, se lava hasta pH 8 con agua caliente, se seca 100° -130° C y finalmente se calienta durante 10 minutos a 800°C. Para usarse debe suspenderse en agua en la relación de 1g. en 6 ml .-

c).- Sannié (25), describe otra manera más simple aún: utiliza alúmina comercial, eligiendo el polvo que pase a través de tamiz de 200 mallas y sea retenido por el de 300, se calienta con un exceso de ClH conc. tal que quede totalmente tapado por el líquido. Se mantiene hasta que los sobresaltos del calentamiento impidan continuar; se deja luego en reposo 24 hs. agitando de cuando en cuando. Se lava con gran cantidad de agua de tal forma que se elimine la mayor parte del polvo más fino; se seca y calcina a 400°C durante 2 hs. y 1/2.-

d).- Dupont, Dulou y Vilkas (26), parten de hidróxido de aluminio comercial, calentándolo durante 1 hora a 500°C.- Enfriado luego, es mezclado el óxido obtenido con suficiente cantidad de ClH conc. para cubrirlo.- Se deja en reposo 2 - 3 horas agitando ocasionalmente; después es agitado con gran volumen de agua, dejando decantar 5'; se repite el tratamiento hasta lograr que la decantación de todo el óxido se haga en 2 - minutos.- Filtran luego, lavan hasta eliminar el exceso de ácido y se seca a 105°C.-

Se probaron los 4 métodos; con el de Wislicenus se obtuvo un polvo ligeramente grisáceo, que tamizado convenientemente permitió seleccionar las partículas que pasaban por el tamiz de 115 mallas/pulg. y quedaban en el de 200. La capacidad adsorbente no resultó del todo convincente, en especial en cuanto a la fijación de los cationes colocados en el extremo inferior de la serie de Schwab, y entre ellos los dos en cuestión $Co^{\cdot\cdot}$ $Ni^{\cdot\cdot}$.- En efecto mientras que para $Fe^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$ y otros correspondientes a la zona inicial de la serie cromatográfica originaron zonas nítidas el $Co^{\cdot\cdot}$ y el $Ni^{\cdot\cdot}$ daban bandas muy difusas y hasta en algunos casos su presencia pudo ser notada en los líquidos de difusión.-

Además el método de preparación resulta engorroso debido al violento desprendimiento de hidrógeno, al agregar el aluminio al hidróxido de sodio.-

La alúmina obtenida según el método b) era de carácter arenoso lo que favorece la difusión de los líquidos; el $Co^{\cdot\cdot}$ y $Ni^{\cdot\cdot}$ fueron fijados como zonas bien nítidas de bordes regulares, relativamente estrechas; además el polvo resultó muy blanco. La preparación se hace un poco larga debido a la lenta ppción. con el CO_2 y en especial por el lavado hasta pH 8, ya que la alcalinidad del hidróxido ppdo. es muy grande, sin embar-

go los resultados obtenidos con esta alúmina hizo que fuese el método más usado.-

La aplicación del método de Sannié, a una alúmina conocida en el comercio como alúmina pesada no dió buenos resultados, pués se obtuvo un polvo excesivamente oscuro y que demostró no poseer capacidad adsorbente ya que la percolación de tan solo 02 ml. de solución M/2 de Co^{++} produjo un líquido de difusión con reacción franca de Co^{++} con α nitroso β naftol.-

También se lograron resultados satisfactorios, con el método dò. La alúmina así obtenida resulta de carácter arenosa, blanca y capaz de fijar nítidamente los cationes Co^{++} Ni^{++}.- Dada la gran simplicidad y rapidez de la preparación según este método fué también adoptado.-

En cuanto a la forma del LLENADO DE LAS COLUMNAS que se aplicaron, fueron diversas dependiendo del tipo de columna usado y de la alúmina.- En las columnas (i) se utilizó sin excepción el siguiente, aconsejado por Strain: se coloca como soporte para el adsorbente lana de vidrio, se suspende éste en agua caliente y se vuelca la suspensión sobre la columna al tiempo que se conecta a la trompa de agua. Así se evita bastante bien la formación de burbujas de aire, cuya ausencia es muy importante de conseguir para la formación de zonas regulares.-

Con los otros dos tipos de columna se empleó otra manera, propuesta por Smith: estando la columna bien seca, se agrega el adsorbente y con una varilla se golpea de forma de lograr una acumulación bien compacta, mientras tanto la columna ha estado conectada a la trompa de agua. Se desconecta entonces y se agrega el solvente dejando que difunda por simple efecto de la gravedad. Cuando toda la columna ha sido mojada puede usarse. En estos casos, como soporte se usó algodón.-

También se llenaron estas mismas columnas de otra forma: una vez colocado el algodón se llenaron con agua hasta alcanzar la esfera, echando el adsorbente, alúmina en nuestro caso, lentamente en el líquido, rotando al mismo tiempo la columna mantenida inclinada con el fin de eliminar las burbujas de aire.- Se deja luego difundir el exceso de solvente por si mismo.-

CONDICIONES OPTIMAS PARA LA SEPARACION DEL PAR Co^{++}+ Ni^{++}.-

Se estudió el comportamiento cromatográfico de varios complejos obtenidos por acción de reactivos inorgánicos y orgánicos, entre éstos algunos originan complejos del tipo quelato con ambos cationes.-

1).- Con reactivos inorgánicos.-

a) Complejos cianurados.- Sabido es que por acción del CNK sobre $Co^{\cdot\cdot}$- $Ni^{\cdot\cdot}$se obtienen los ppdos. de los correspondientes cianuros, los cuales por agregado de una mayor cantidad de reactivo se disuelven, originando soluciones amarillas de los complejos: $Co(CN)_6^{\equiv}$y $Ni(CN)_6^{\equiv}$, ambos fácilmente destruídos por los ácidos minerales con reppción de los cianuros respectivos.- Por calentamiento el $Co(CN)_6^{\equiv}$ pasa a $Co(CN)_6^{\equiv}$ el cual es en cambio estable frente a los ácidos.-

Se hicieron experiencias en dos condiciones distintas: i) mezcla de complejos de ambos cationes, obtenidos por agregado de CNK en exceso suficiente a las soluciones individuales de sus cloruros. Se tiene entonces soluciones rojo parduzcas que son mezcla de $Co(CN)_6^{\equiv}$ y $Ni(CN)_6^{\equiv}$ y ii) mezcla de los complejos $Ni(CN)_6^{\equiv}$ y $Co(CN)_6^{\equiv}$ obtenidos en igual forma que en el apartado anterior pero hirviendo unos minutos la solución del $Co(CN)_6^{\equiv}$, con lo cual se convierte en el complejo trivalente, amarillo vivo.-

En ambos casos se usaron soluciones en concentraciones M/10; M/100 y M/1000 (referidas a los cationes), utilizando columnas tipo ii) y alúmina preparada según el método b) (pág. 7 y 9) y centrifugando volúmenes variables entre 0,1 y 1 ml.-

En el primer caso: mezcla de los complejos bivalentes la percolación de la solución produce una coloración uniformemente parda a lo largo de toda la columna, pasando también un líquido ligeramente marrón, que al acidificar con ClH, origina un ppdo blanco verdoso.- En la columna no aparece ninguna zona, ni aún después de agregar dimetilglioxima.- Todo pasa como si los complejos no se fijaran.-

En el segundo caso: mezcla de $Co(CN)_6^{\equiv}$ y $Ni(CN)_6^{\equiv}$ se obtuvo un comportamiento diverso; la percolación de las soluciones no produce ninguna banda coloreada en la columna y el líquido de difusión obtenido es ligeramente amarillento, mucho más pálido que la solución original.-

El revelado con solución de dimetilglioxima alcalinizada con amoníaco, produjo una banda rosada en el extremo superior.-

Esto parecería indicar retención del níquel, pasando en cambio el cobalto.- La retención sin embargo no parece total, ya que en el caso de percolar solamente el complejo de níquel se obtiene un líquido amarillo que ppta., al acidificar un ppdo. blanco verdoso, posiblemente $(CN)_2Ni$.-

b) Se estudió también la adsorción de ambos cationes en presencia de un exceso de NO_2Na, aprovechando la formación del complejo $Co(NO_2)_6^{\equiv}$ y el hecho de que el $Ni^{\cdot\cdot}$ queda como tal.-

Usando soluciones de concentraciones M/2, M/5, M/10, y M/100, respecto a los cationes se obtuvo en todos los casos zonas mixtas violáceas, sin separación en dos bandas, los líquidos de difusión no dan reacción de $Co^{\cdot\cdot}$ni $Ni^{\cdot\cdot}$.-

2.- Con reactivos orgánicos.-

a) Welcher, en su libro Organic Analytical Reagents, pág. 279 describe la preparación de un reactivo a base de celulosa y tiocarbonato de potasio, que da con las sales de níquel en presencia de tartrato alcalino una coloración roja y con el cobalto un ppdo. verde manzana que se disuelve en exceso de reactivo.-

Se hicieron pués ensayos con este reactivo: partiendo de soluciones de los cloruros de ambos cationes separadamente, se adicionó tartrato de sodio sólido y luego el reactivo hasta obtener soluciones límpidas; con el níquel se tuvo una solución rojo intenso mientras el Co originó otra parda verdosa.-

Se cromatografiaron estas soluciones individualmente, obteniendo en ambos casos zonas parduzcas, el revelado con dimetilglioxima tornó la de Ni color rojo y la de Co marrón oscuro. Las soluciones con los 2 cationes se prepararon por simple mezcla de las anteriores en las cantidades correspondientes.- Se usaron concentraciones M/20, M/50, M/100, siempre referidas a los cationes; la adsorción de tales soluciones, realizadas en columnas tipo (ii) y con alúmina preparada según método B), produce el desdoblamiento parcial de los cationes en dos bandas diferentes, revelables sólo después del desarrollo con dimetilglioxima, una superior marrón correspondiente al Co y otra inferior rosada que denota la presencia del Ni.-

La separación no es total, sin embargo por cuanto en el límite de ambas zonas aparece en todos los casos una cierta banda mixta de ancho variable y de color rojo parduzco.-

La elución separativa de dichas zonas, intentada con ClH diluído o Hidróxido de sodio, no dieron resultado.-

En todos los ensayos se usó la centrifugación.-

b) Se hicieron cierto número de experiencias tratando de obtener la separación de los cationes dados, en presencia de ácido cítrico y de citrato de potasio.-

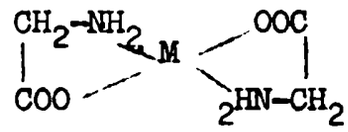
Las soluciones se prepararon agregando a las soluciones de los cloruros respectivos dichos reactivos en forma sólida, en cantidad tal de obtener concentraciones M/5 y M/10; también se las obtuvo por adición de soluciones molares de los mismos en los volúmenes adecuados para lograr las molaridades antedichas.-

Las columnas y la alúmina utilizados fueron las mismas del apartado anterior, centrifugando esta vez volúmenes comprendidos entre 0,1 y 0,5 ml de soluciones M/2, M/10 y M/100 referidas a los cationes.-

En todos los casos se obtuvieron zonas únicas de color violáceo, que al revelar con dimetilglioxima viraban al rojo pardo sin desdoblamiento alguno.-

c) También se recurrió a algunos reactivos orgánicos capaces de dar con los cationes dados complejos del tipo quelato. Estos han sido definidos por Morgan y Drew como aquellos compuestos derivados de la unión de un catión con sustancia con más de un donor de electrones, tal que por dicha unión se forma uno o más anillos.- Los mismos autores, los han clasificados en bidentados, tridentados etc., según que la sustancia o agente "quelante" tenga dos, tres, etc. grupos donores de electrones, los cuales pueden dar indiferentemente uniones tipo covalente o coordinativa de acuerdo a la naturaleza de los mismos.-

Entre estos agentes quelantes, se encuentran algunos aminoácidos, Martell y Galvin (27) mencionan la glicocola que origina con los cationes $Co^{\cdot\cdot}$ y $Ni^{\cdot\cdot}$ compuestos del tipo:



Albert (28) en un extenso trabajo sobre la determinación de las constantes de estabilidad de los quelatos de aminoácidos describe la obtención de los mismos mediante el simple agregado de las soluciones acuosas de los aminoácidos en suficiente exceso a la solución de las sales metálicas.-

Se estudió, entonces el comportamiento cromatográfico de tales quelatos, usando la centrifugación, en columnas tipo (ii) y (iii) (pág. 7) y con alúmina preparada según el método b), haciendo también algunos ensayos con la obtenida según el d) (pág. 9).-

Las soluciones conteniendo los quelatos se prepararon adicionando glicocola sólida a las soluciones de los respectivos cloruros, en cantidad tal de obtener una concentración final M/10.- Las soluciones individuales de los quelatos fueron mezcladas en las proporciones adecuadas

obteniendo así las soluciones mixtas.- Estas también se prepararon partiendo de soluciones conteniendo ambos cloruros a las cuales se les añadió solución M /1 de glicocola en volumen suficiente para llegar a solución M/10.- La razón del uso de glicocola sólida o en concentraciones elevadas está en el hecho de no diluír demasiado las soluciones de los cationes.-

La percolación de tales soluciones conduce a una separación de cationes en dos zonas diferenciadas; éstas aparecen con bordes algo irregulares: una superior violácea y otra inferior muy pálida verdosa.- El revelado con dimetilglioxima produce una intensificación de las mismas, tornándose marrón la superior en tanto que la verde cambia a rosa intenso. El borde de separación de ambas bandas es bien visible y nítido aunque algo irregular.-

Los líquidos de difusión son límpidos y no dan reacción de los cationes con dimetilglioxima o(nitroso)naftol.-

La influencia del pH del medio se determinó trabajando en 3 condiciones diferentes:

i) medio ácido tal que vire ligeramente la heliantina.- Antes del desarrollo con dimetilglioxima aparece en la columna una cierta zona casi incolora, en el extremo superior seguida de un anillo violáceo y de otra zona verdosa pálida.- Luego de la adición del revelante aparece en el extremo superior una banda estrecha rosa vivo, luego una marrón y por debajo otra zona muy extendida rosado pálido. O sea que la separación no se realiza en forma normal.-

ii) medio neutro al tornasol.- Para lograr este medio se agregó act. de HONa gota a gota hasta no viraje del tornasol. Paralelamente a la variación del medio se produjo una variación en el color del complejo del Ni que se convierte de verde en azul claro.-

Estas soluciones percoladas, originan 2 zonas pálidas ambas, la superior rosa, la inferior verdosa de límite inferior poco visible.- La adición de dimetilglioxima revela claramente la zona superior de color marrón mientras la inferior, rosada, ahora, aparece irregularmente distanciada de la primera como si la fijación del Ni no se hiciera en forma regular. Sin embargo en los líquidos que pasan no hay reacción con dimetilglioxima.-

iii) medio alcalino a la fenolftaleína.- Es en este medio en el que se comprobaron los mejores resultados.- En efecto la centrifugación de tales soluciones producen 2 zonas regulares y no exageradamente exten-

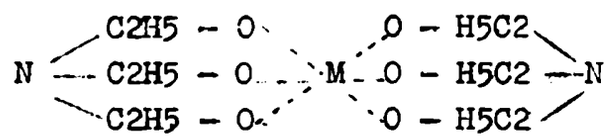
didas.- Luego del revelado con dimetilglioxima aparecen ambas bien definidas; la superior marrón y la inferior rosada, esta vez a continuación de la anterior pero con el límite de separación nítido.-

También se hicieron ensayos con soluciones aún más alcalinas, logradas mediante el agregado de mayor cantidad de hidróxido.- Este agregado se llevó a cabo en forma gradual desde el viraje de la fenoltaleína hasta la ppción. de los hidróxidos metálicos, comprobando que dentro de esos límites la adsorción de los quelatos no sufre alteración.-

Se llegó asimismo a la comprobación de que el volumen de la solución percolada no influye sobre la longitud de las zonas al menos dentro de los límites de 0,1 y 1,4 ml (que es el volumen máximo de la columna tipo (ii)) ya que la centrifugación de una misma cantidad de los cationes, pero contenidas en volúmenes diferentes, siempre entre esos volúmenes topes, originó la misma longitud de banda.-

Tiene en cambio influencia notable, aún para la separación en dos zonas, la relación en que se encuentran los cationes, siendo válidos los resultados anteriores para valores de la relación Co/Ni = 1 a 10.- Para valores mayores las 2 zonas no se obtienen con nitidez. En cambio se producen, luego del revelado, zonas marrones más o menos extendidas con un cierto anillo o halo rosado que en ocasiones no llega siquiera a rodear totalmente la zona superior, o también manchas rosadas en forma de prolongaciones agudas de la banda marrón.-

d) Welcher, en su libro ya mencionado menciona la trietanolamina como reactivo capaz de reacc. con diversos cationes, entre ellos el $Co^{\cdot\cdot}$ y el $Ni^{\cdot\cdot}$, dando compuestos del tipo:



El mismo Welcher (tomo II, pág. 487) describe la característica de las reacciones de cada catión, obtenidas mediante una solución acuosa al 20% del reactivo.-

Con las sales de níquel origina una coloración azul que al alcalinizar vira al verde esmeralda, mientras el cobalto produce una solución carmín violeta.-

Las soluciones a percolar se obtuvieron, como en casos anteriores, partiendo de los cloruros respectivos y adicionando el reactivo a cada solución separadamente y en cantidad suficiente para obtener las coloraciones correspondientes, mezclando luego estas soluciones en las

cantidades adecuadas.-

Se usaron conc. M/2, M/5, M/10, M/20 y M/100 obteniendo resultados más regulares con las tres últimas; alúmina preparada con mét. b) y columna tipo (ii).- (pág. 9 y 7).-

Se trabajó en dos condiciones de pH:

i) en medio ligeramente alcalino al tornasol.- En este caso no se produce separación en dos bandas. La percolación de tales soluciones origina zonas violáceas, que por revelado con el revelante usual, da zonas únicas marrones con manchas irregulares, rosadas que en algunos casos aparecen como prolongaciones dentadas del borde inferior de la zona marrón y en otros como un ligero halo y también dentro de la misma zona marrón.- Pero en ninguno de los numerosos casos ensayados se logró la formación de bandas nítidas.-

ii) en medio alcalino tal que vire la fenoltaleína.- Las cosas se desarrollan ahora en distinta forma; la alcalinización se logró por adición de sol. de HONa hasta viraje de la fenoltaleína, al mismo tiempo la solución conteniendo ambos compuestos vira del violáceo al marrón, debido al cambio de color que sufre el compuesto de níquel pués el de cobalto no se altera.-

La centrifugación a través de la columna cromatográfica, de tales soluciones produce un anillo violeta estrecho, por debajo del extremo superior a una distancia 2 ó 3 veces su ancho.-

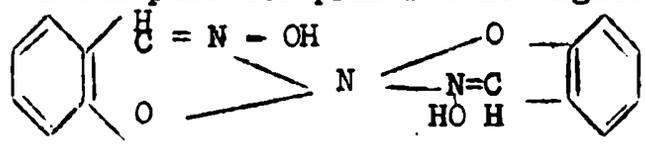
El revelado posterior, con un volumen de dimetilglioxima casi triple al de solución percolada, da una zona rosada, que se extiende desde el extremo superior ocupando la zona incolora de la columna que se hallaba por encima del anillo violeta; por debajo de esta zona rosa, aparece en la mayoría de los casos una zona más estrecha, marrón y en algunos casos extendida hasta casi el extremo inferior de la columna una coloración violácea muy pálida.- Para conocer la razón de esta coloración, se logró extraer de la columna parte de la alúmina correspondiente a esa zona, se la suspendió en agua destilada y se probó con nitroso β naftol, obteniéndose reacción positiva de Co.-

No se consiguió encontrar la causa de ese comportamiento anómalo del cobalto, pero respecto del níquel se obtuvo en todos los casos comportamiento similar, apareciendo siempre la zona rosada en el extremo superior.-

La longitud de la misma, en diversos ensayos efectuadas, resultó depender de la cantidad de níquel percolado.-

Los líquidos que pasan, no dan reacción de ninguno de los dos cationes con dimetilglioxima o α nitroso β naftol, lo que hace aún más extraño el comportamiento del cobalto, ya que esto indicaría retención de ambos por la columna.-

e) Martell y Calvin (27) también mencionan la existencia de quelatos con la salicilaldoxina así como de otros derivados del salicilaldehido.- Y dan para los primeros la siguiente constitución: (pág. 263).



A su vez Welcher (tomo II -pág. 259), describe el comportamiento de tal reactivo con los cationes en cuestión: con el $Co^{\cdot\cdot}$ppta dando un ppdo. marrón que se disuelve en medio amoniacal a pH 9,4 en cambio con el $Ni^{\cdot\cdot}$ da un ppdo verdoso que se disuelve en amoníaco concentrado.-

Se trató entonces de ver las característica cromatográficas de tales quelatos disueltos en amoníaco concentrado. Para ello se partió como en los otros ensayos de los cloruros respectivos, añadiendo el reactivo (preparado disolviendo 5 g. de salicilaldoxima en 5 ml de alcohol etílico y agregándolo luego a 95 ml de agua previamente calentada a 80 °C.) hasta ppción completa de los quelatos, agregando luego NH_3 concentrado hasta total disolución de los mismos.-

La percolación de esas soluciones no produce separación aparente pués se obtienen zonas únicas de color marrón. Sin embargo al revelar con dimetilglioxima se produce la aparición en el extremo superior de una banda rosa intenso al mismo tiempo que una cierta banda extendida marrón pálida, se desplaza hacia el extremo inferior de la columna, eluyéndose en parte.- Esto sugirió la idea de efectuar un lavado previo al revelado, lo que se hizo, haciendo difundir agua destilada en un volumen igual o doble al de la solución original.- De esta forma difunde un líquido marrón.-

El revelado en esta otra condición, produce la zona rosada en el extremo superior, pero seguida ahora de un cierto anillo, a manera de halo difuso marrón, que indica la presencia del cobalto.-

Sin embargo parte de él al menos, se eluye con el lavado, pués si bien el líquido marrón que pasa no da reacción con α nitroso β naftol y otros reactivos, tratado con mezcla sulfonítrica en caliente, de manera de eliminar el exceso de salicilaldoxima y llevando a sequedad se ob-

tiene un residuo violáceo que denota la presencia del Co, confirmada porque al agregar ClH conc. se origina una solución azul y ésta diluída con agua destilada reacciona con nitroso β naftol.-

En cambio fracasan los intentos de descubrir la presencia de níquel. Como también aquellos realizados para eliminar totalmente el cobalto de la columna.-

También se comprobó en este caso que el volumen de la solución no influye sobre la longitud de la zona correspondiente al níquel, al menos entre 0,1 y 1 ml. (en esta vez se usó columna tipo (iii) de capacidad algo menor).- Un exceso muy exagerado de amoníaco agregado sobre la cantidad necesaria para disolver los ppdos. produce zonas más alargadas.-

Se determinó la existencia de una cierta proporcionalidad entre longitud de banda y cantidad de níquel adsorbido.- En estas determinaciones se usaron columnas tipo (iii) y alúmina preparada según mét. d) (pág. 7 y 10). Dado el carácter más arenoso de esta alúmina, los tiempos de centrifugación debieron ser mucho menores y en lugar de 5 minutos, como era usual en los casos anteriores, se debió centrifugar de 20 a 30 segundos; un tiempo mayor con esta alúmina provoca formación de burbujas de aire, que al añadir el revelante deforman las zonas adsorbidas.- Por esa razón y dado el tiempo tan pequeño, que se presta con facilidad a pasarse, se prefirió en estas determinaciones dejar fluír las soluciones a través de la columna por simple acción de la gravedad.- Esto origina una mayor pérdida de tiempo (de 20 a 25 minutos para 0,5 ml) pero las zonas tienen bordes más regulares, lo que facilita la lectura de sus longitudes.-

Dichas lecturas se tomaron con una regla milimetrada, apreciando hasta 0,5 mm, directamente sobre la columna, haciendo promedio entre cuatro lecturas realizadas sobre 4 puntos correspondientes a los 4 extremos de 2 diámetros perpendiculares imaginarios:

En los casos de zonas muy irregulares se siguió el procedimiento aconsejado por R.Bach (29) calcando las mismas sobre papel transparente e interpolando sobre papel milimetrado.-

Las determinaciones se hicieron para cantidades de níquel comprendidas entre 50 γ y 1000 γ y una relación Co/Ni ≦ 1, aunque com-

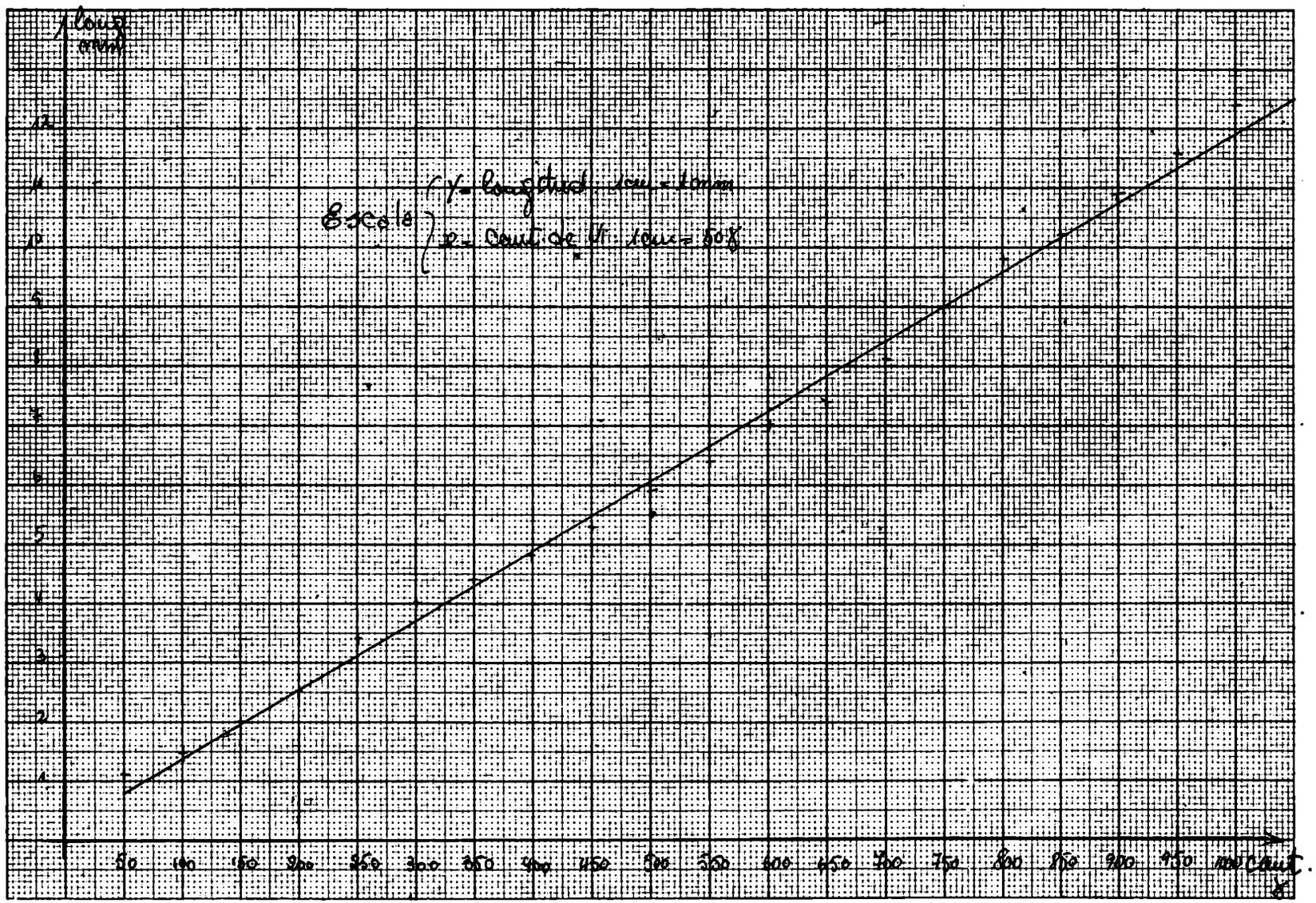
probaciones posteriores demostraron que tales resultados son también válidos para relaciones algo superiores. Más allá de un valor de 10 la separación no se produce en forma normal, originándose zonas marrón rojizas luego del revelado.-

Los resultados consignados más adelante, son promedio de cinco determinaciones; los valores decimales provienen del modo de hacer la lectura, al promediar las 4 lecturas.-

Es evidente que con la curva obtenida es posible hacer determinaciones de Ni, dentro de las cantidades límites arriba mencionadas y teniendo en cuenta los detalles expuestos, ya que variaciones en la columna o en el tipo de alúmina pueden producir variaciones en los resultados.-

Cantidad de Ni γ	Longitudes de banda -mm.					Promedio -mm
50	1.	1,1	1,2	1.	1,2	1,1
100	1,5	1,5	1,5	1,4	1,7	1,5
150	2.	2.	2,2	1,9	1,7	2.
200	2,5	2,4	2,5	2,5	2,4	2,5
250	3,4	3,4	3,5	3,3	3,4	3,4
300	4.	4	4,2	3,9	4,1	4
350	4,4	4,2	4,5	4,3	4,5	4,4
450	5,5	5,2	5,3	5,3	5,4	5,3
400	4,8	4,8	4,7	4,8	4,8	4,8
500	5,8	6.	6.	6.	5,9	5,9
550	6,25	6,5	6,5	6,2	6,5	6,4
600	7.	6,9	7.	7.	7,1	7.
650	7,2	7,4	7,4	7,4	7,5	7,4
700	8	8,4	8,3	8.	8,1	8,1
750	9.	9	9.	8,9	9.	9.
800	9,7	10.	9,7	9,7	9,8	9,8
850	10,4	10,2	10,2	10,2	10,1	10,2
900	10,7	11.	11.	10,8	10,9	10,9
950	11,8	11,6	11,5	11,6	11,6	11,6
1000	12,5	12,6	12,4	12,4	12,4	12,4

------==o==-----


Flouz
Escala
y = longitud 1cm = 1mm
x = Cant de H. 1cm = 50%
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
900
950
1000 Cant

APLICACION A MINERALES DE COBALTO Y NIQUEL.-

La determinación cromatográfica con exactitud de la cantidad de níquel contenida en un mineral, que simultaneamente posee cobalto, requiere la planificación de un método que tenga en cuenta todos los factores que influyen en la adsorción cromatográfica de los complejos con salicilaldoxima.- Un estudio semejante sobrepasa los alcances del presente trabajo.-

Por ello solamente se ha tratado de determinar la cantidad de níquel en un mineral que contiene también cobalto, mediante la simple aplicación de la curva obtenida en el apartado anterior cuidando sólo que los factores allí indicados: tipo de alúmina, dimensiones de la columna, llenado de la misma, etc. influyan en el mismo sentido.-

Se usaron trozos concentrados de niquelina (que es un arseniuro de Níquel) procedentes de la mina "La niquelina" de la provincia de Salta, obtenidos de la Dirección Nacional de Minería, gracias a la gentileza de la Sra. D'Onofrio, encargada del museo de la citada Repartición.-

Este mineral se encuentra en masas laminares, mezclada con algo de galena y blenda o diseminada entre esos sulfuros y la ganga, constituída principalmente por pizarra y cuarcita.- A veces le acompaña también pirita y calcopirita.-

Análisis efectuados por el Dr. Mario Torre (31) dan para trozos de mineral concentrado una relación de Ni/Co = 10 ; lo que hace aplicable la separación cromatográfica mediante la salicilaldoxima.- La cantidad de níquel en tal mineral varía mucho de acuerdo al lugar de la mina de donde proviene la muestra.-

El ataque del mineral se hizo de acuerdo a lo indicado en el "Applied Inorganic Analysis" de Hillebrand, Lunde, Bright y Hoffman (pág. 405).

Partiendo de 1 gramo debidamente pulverizado del mismo, se agrega nítrico (cubriendo con un vidrio de reloj) se calienta hasta que no se desprenda humos rojos, se adiciona con cuidado clorato de potasio, cuando el ataque parece terminado y la solución tranquila, se quita la tapa o vidrio de reloj, se lava y evapora la solución a sequedad, se agrega ClH se lleva nuevamente a sequedad y el residuo es humedecido con ClH y se diluye convenientemente.-

Se eliminaron luego los cationes del 2o. grupo mediante ppción con SH_2 en medio ácido (pág. 60 de Lunde) y el posible hierro y aluminio

presente por ppción con amoníaco regulando el pH (ídem pág. 504).-

La solución final fué llevada a volúmen en matraz de 250 ml.- Todo este tratamiento se hizo por duplicado.-

La cantidad de níquel se determinó por dos caminos:

a) por ppción con dimetilglioxima (ídem pág. 409).-

b) cromatográficamente, tomando un ml. de la solución anterior adicionando igual volumen de salicilaldoxima y disolviendo el ppdo. con NH_3 concentrado, llevando luego a vol. final de 5 ml.- Esta solución fué percolada a través de 4 columnas en un volumen de 1 ml. y promediando los resultados obtenidos.-

Los resultados finales fueron:

a) ppción con dimetilglioxima	b) por cromatografía
1° det. 36.95 %	1° det. 38.12 %
2° det. 37.06 %	2° det. 38.75 %

El mayor valor de la cantidad de Níquel hallado por cromatografía respecto de la encontrada por ppción. con dimetilglioxima es muy posible que se deba entre otras causas a la pequeña cantidad de Co presente en el mineral, lo que hace que la banda de Níquel se extienda más.-

Capítulo III

Resultados y Conclusiones

Se estudió el comportamiento frente a la columna cromatográfica de diversos complejos de los cationes $Co^{\cdot\cdot}$ y $Ni^{\cdot\cdot}$, tratando de obtener su fijación en dos bandas diferentes.-

De los diversos agentes complejantes probados se obtuvo:

1- Resultado negativo:

a) con el cianuro de potasio tanto en cuanto a la formación de $Co(CN)_6^{=}$ como de $Co(CN)_6^{\equiv}$.

b) con nitrito de sodio, que compleja el $Co^{\cdot\cdot}$ formando $Co(NO_2)_6^{\equiv}$, dejando el $Ni^{\cdot\cdot}$ como tal.-

c) con citrato de potasio y ácido cítrico.-

d) con el reactivo de celulosa, descripto por Welcher, pués si bien hay una cierta separación ésta es incompleta, quedando una zona mixta entre ambas bandas individuales.-

2- Resultado positivo:

a) con trietanolamina, en medio alcalino fijándose el níquel en el extremo superior como una banda bien definida, rosada luego del revelado con dimetilglioxima, cuya longitud resulta proporcional a la cantidad de $Ni^{\cdot\cdot}$ percolado.- El cobalto queda adsorbido por debajo, pero no forma una zona definida.-

b) con glicocola, adsorbiéndose el $Co^{\cdot\cdot}$ en el extremo superior visible, aún antes del revelado con dimetilglioxima, como una banda rosa pálido y el $Ni^{\cdot\cdot}$ por debajo como zona verde muy difuso; la adsorción separativa no se produce en medio ácido al tornasol, produciéndose en medio tal que vire francamente éste.-

c) con salicilaldoxima, reteniéndose el níquel en el extremo superior, mientras el Cobalto es parcialmente arrastrado con el líquido de difusión, quedando el resto adsorbido por debajo de aquél y revelable como un halo marrón, luego de revelar con dimetilglioxima.- La longitud de la zona del Níquel es proporcional a la cantidad del mismo percolada.-

De los tres reactivos con los cuales se logró la separación, el último, la salicilaldoxima, ofrece la posibilidad de determinar cuan-

titativamente el níquel mediante el cuidado de una normalización adecuada de los diversos factores que influyen en la adsorción, tales como alúmina dimensión de la columna, llenado de la misma, etc.- Tal determinación se haría en base a la longitud de la banda adsorbida.-

----=o=----

Dr. GUILLERMO A. CEYRANGOLO

B I B L I O G R A F I A

----o----

Orsino Smith - "Inorganic Chromatography" V. Nostrand Co. New York 1952.-

Michael Lederer - "Chromatography" - Elsenier Publishiring Co. New-York 1955.-

Welcher -"Organic Analytical Reagents" .-

1- Schwab-Jockers, Naturwissenschaften, 1937 - 25- 44.-

2- L.Sacconi, Gazz. Chim. Ital.- 76-586 (1948).-

3- Robinson, Metallurgia - 37-45 (1947) Analyst, 73-417 (1948).-

4- H. Fillinger J. Chem. Ed. (1947) -444.-

5- Schwab- Gosh, Ange. Chem. 52-666 (1939).-

6- Tanaka, Inorg. and Anal. Chem. 35-52 (1949).-

7- Hilliard, Leland y Freiser, Anal. Chem. 24-752,4 -(1952).-

8- J. Dean, Anal. Chem., 23-1096,7- (1951).-

9- Erämetsa, Soumen kemistilechti 16 B, 13-14 (1943) Smith, pág. 82.-

10- R. Paulais, Ann. Pharm. Franc., 4-106 (1949) " " 78.-

11- Erlenmeyer y Dhen, Helvetica chim. Acta, 24-878 (1941).-

12- Burriel-Pinto Perez, Anales Real Soc. Españ. Fis. y Quim. 45 B- 749,56

13- Burstall, Davies, Linstead y Wells, Discuss. Farad. Society 179,83 (1949).-

14- Flood- Smedsaas Tids. Kjemi,Bergvesen, 20-111(1940) Smith pág. 58.-

15- Flood-Smedsaas, chem. Zentr., II-1269 (1942).-

16- Burstall, Davies, Linstead y Wells, J. Chem. Soc., 516-28 (1950)

17- Lacourt, Gillard, V. der Wall, Nature, 225 (1950)

18- Arden Burstall, Davies, Lewis y Linstead, Nature, 163-64 (1949).-

19- Lewis-Griffths, Analyst, 76-388 (1951).-

20- Reeves-Crumpler, Anal., Chem. 23, 1576, (1951)

21- Leskoski, Donald, Mc Crone, Anal. Chem. 23, 1579 (1951).

22- Pollard, Mc Omie y Stevens, J. Chem. Soc. (London) 470 (1951).-

23- Zechmeister and Cholnoky "Principles and Practice of chromatography"

24- Chem. Abstr. 7708 e (1950)

25- Sannié, Bull. Soc. Chim. 580 (1937).-

26- Dupont, Dulou y Vilkas, Bull. Soc. Chim., 785,6 (1948).-

27- Martell and Calvin "The chemistry of Metal Chelate Compounds"

28- Albert, Biochemical Journal, Proc. of Soc. XXXIX (1950).-

29- R. Bach, Anal. Asoc. Quim. Arg. 37 (1949) 66.-

30- Bach, Industria y Química, 284 (1950).-

31- Victorio Angelleli, "Recursos Minerales Argentinos"